### MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR CRYSTAL

Patent number:

JP5082458

**Publication date:** 

1993-04-02

Inventor:

YAMAMOTO KOSAKU; OZAKI KAZUO; YAMAMOTO

TAMOTSU; KAWACHI TETSUYA

Applicant:

**FUJITSU LTD** 

Classification:

- international: C30B19/08; C30B29/46; H01L21/208; C30B19/00;

C30B29/10; H01L21/02; (IPC1-7): C30B19/08;

C30B29/46; H01L21/208

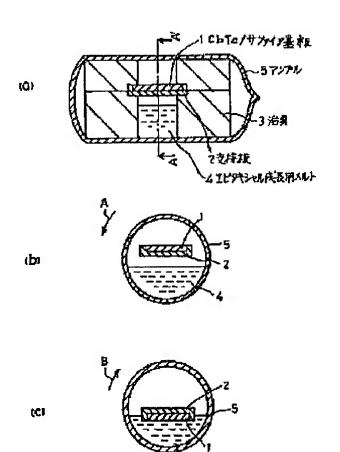
- european:

Application number: JP19910238468 19910919 Priority number(s): JP19910238468 19910919

Report a data error here

#### Abstract of JP5082458

PURPOSE: To prevent the formation of a mutual diffusion layer, by a method wherein, after compound semiconductor crystal is grown by a liquid epitaxial growth method, and then melt for epitaxial growth is separated from a substrate, the substrate is exposed to melt atmosphere in an ample at the melt temperature. CONSTITUTION:Melt 4 for epitaxial growth is heated, held for one hour, and fused. Said melt 4 is brought into contact with a sapphire substrate 1. Hg1-xCdxTe crystal is epitaxially grown by wiping-off operation for separating the melt 4 for epitaxial growth. The melt temperature at the time when the melt 4 for epitaxial growth is separated is kept as it is, and heat treatment is continued for 10 hours or longer. By performing heat treatment for 10 hours or longer in the above manner, Hg1-xCdxTe crystal of high quality can be formed on the sapphire substrate surface. The (x) value of said layer is constant, that is, a mutual diffusion layer is not formed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平5-82458

(43)公開日 平成5年(1993)4月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ	技術表示箇所
H 0 1 L	21/208	Z	7353 – 4M		
C 3 0 B	19/08		9151-4G		
	29/46		7821-4G		

#### 審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-238468	(71)出願人 000005223
		富士通株式会社
(22)出願日	平成3年(1991)9月19日	神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
		(72)発明者 山本 功作
		神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
		富士通株式会社内
		(72)発明者 尾▲崎▼ 一男
		神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
		富士通株式会社内
		(72)発明者 山本 保
		神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
		富士通株式会社内
		(74)代理人 弁理士 井桁 貞一
		最終頁に続く

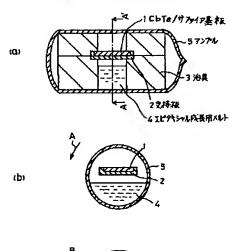
#### (54) 【発明の名称】 半導体結晶の製造方法

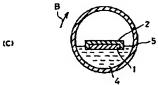
# (57)【要約】

【目的】 半導体結晶の製造方法に関し、サファイアのような異種基板上にCdTe結晶層を介してHg1-1 Cd1 Te結晶をエピタキシャル成長する場合、CdTe結晶層とHg1-1 Cd1 Te結晶の間に相互拡散層が形成されない方法の提供を目的とする。

【構成】 基板1上に形成すべき化合物半導体結晶の構成原子を含む結晶層を予め成長後、該基板1とエピタキシャル成長用メルト4をアンプル5内に封入し、該基板1をエピタキシャル成長用メルト4に接触させ、該メルト4の温度を降下させながら該基板1上に化合物半導体結晶を液相エピタキシャル成長する方法に於いて、前記基板1上に化合物半導体結晶を液相エピタキシャル成長 以ルト4を分離した後、前記エピタキシャル成長用メルト4を分離した後、前記工ピタキシャル成長用メルト4を分離した時の温度に保持した状態で、前記基板1を所定時間熱処理することで構成する。

# 本提明a第1ASV 第2度施例a説明図





#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板(1) 上に形成すべき化合物半導体結晶の構成原子を含む結晶層を予め成長後、

該基板(1) とエピタキシャル成長用メルト(4) をアンプル(5) 内に封入し、該基板(1) をエピタキシャル成長用メルト(4) に接触させ、該メルト(4) の温度を降下させながら該基板(1) 上に化合物半導体結晶を液相エピタキシャル成長する方法に於いて、

前記基板(1)上に化合物半導体結晶を液相エピタキシャル成長後、該基板(1)よりエピタキシャル成長用メルト 10 (4)を分離し、前記エピタキシャル成長用メルト(4)の温度を、前記基板(1)よりエピタキシャル成長用メルト(4)を分離した時の温度に保持した状態で、前記基板(1)を所定時間熱処理することを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【請求項2】 基板(1) 上に形成予定の化合物半導体結晶の構成原子を含む結晶層を予め成長後、

該基板(1) とエピタキシャル成長用メルト(4) をアンプル(5) 内に封入し、該基板(1) をエピタキシャル成長用メルト(4) に接触させ、該メルト(4) の温度を降下させ 20 ながら該基板(1) 上に化合物半導体結晶をエピタキシャル成長する方法に於いて、

前記基板(1) 上にエピタキシャル成長用メルト(4) を接触後、該メルト(4) の下降温度勾配を低減させ、所定時間該メルト(4) に基板(1) を接触して該基板(1) 上にエピタキシャル結晶を成長した後、該基板(1) よりエピタキシャル成長用メルトを分離することを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【請求項3】 基板(1) 上に形成予定の化合物半導体結晶の構成原子を含む結晶層を予め成長後、

該基板(1) とエピタキシャル成長用メルト(4) をアンプル(5) 内に封入し、該基板(1) をエピタキシャル成長用メルト(4) に接触させ、該メルト(4) の温度を降下させながら該基板(1) 上に化合物半導体結晶を液相エピタキシャル成長したのち、

該化合物半導体結晶を成長した基板(1) を複数枚、エピタキシャル成長用メルト(4) と共に別個のアンプル(11)内に封入し、

該エピタキシャル成長用メルト(4) の液相化温度近傍で 該基板(1)を、所定時間熱処理することを特徴とする半 40 導体結晶の製造方法。

【請求項4】 基板(1) 上に形成予定の化合物半導体結晶の構成原子を含む結晶層を予め成長後、

該基板(1) とエピタキシャル成長用メルト(4) をアンプル(5) 内に封入し、該基板(1) をエピタキシャル成長用メルト(4) に接触させ、該メルト(4) の温度を降下させながら該基板(1) 上に化合物半導体結晶を液相エピタキシャル成長したのち、

該化合物半導体結晶を成長した基板(1) を複数枚、水銀(13)と共に別個のアンブル(11)内に封入し、

所定時間、所定温度で熱処理した後、更に熱処理温度を 変化させて所定時間保つことで、前記化合物半導体結晶 の水銀の空孔を埋めて該結晶のキャリア濃度を制御する ことを特徴とする半導体結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は半導体結晶の製造方法に 係り、特にサファイア、シリコン等の基板上にCdTe結晶 層を介してIB:-. Cd. Te結晶を液相エピタキシャル成長 する方法に関する。

【0002】従来より赤外線検知素子形成材料として、水銀・カドミウム・テルル(田g1-r Cdr Te)の化合物半導体結晶が用いられており、このような化合物半導体結晶は、比較的大面積の単結晶が得やすいサファイア基板上にMOCVD法(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)を用いてCdTe結晶層を形成し、これをエピタキシャル成長用基板とし、その上に液相エピタキシャル成長方法により田g1-r Cdr Te結晶を成長している。

[0003]

20 【従来の技術】従来の液相エピタキシャル成長方法について述べると、図6(c)に示すように、サファイア基板1上にCdTe結晶層21をMOCVD法で形成する。

【0004】次いで図6(a)に示すように、このCdTe結晶 層21を形成したサファイア基板1を支持板2に保持した 状態でエピタキシャル成長用の治具3に設置する。そして該基板1の裏面側の空間部に水銀、カドミウム、テルルを所定量混合して溶融後、固化したエピタキシャル成長用メルト(合金)4を設置した状態で、前記基板1をアンプル5の内部に封入する。

30 【0005】次いで該アンブルを加熱炉(図示せず)内に挿入し、図6(a)および図6(b)に示すように、上記したエピタキシャル成長用メルト4を液相化温度T1(480℃)より20~30℃高い温度Tで加熱して溶融し、このエピタキシャル成長用メルト4の温度を所定の温度勾配で下降させ、該メルト4の温度が液相化温度T1の近傍に成った時、アンブル5を180度矢印A方向に回転して、サファイア基板1にエピタキシャル成長用メルト4を接触させる。

【0006】更に該メルトの温度を0.1 ℃/minの温度勾 ので降下させながら60分間保つ。次いでアンプル5を矢 印B方向に再び180 度回転させて該基板1上に付着して いるエピタキシャル成長用メルト4を分離するワイプオ フの操作に依り、該基板1上に約30μmの厚さのHg1-1 Cd. Te結晶をエピタキシャル成長している。

【0007】その後、図6(b)に示すように、加熱炉の温度を室温迄下降させてアンプルを取り出す。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】上記した方法によれば、サファイア基板1上に形成したCdTe結晶層21は、サ 50 ファイア基板1をエピタキシャル成長用メルト4に接触

させてTig1-r Cd. Te結晶を液相エピタキシャル成長すると、若干、Tig1-r Cd. Te結晶に変換する。

【0009】然し、そのCdTe結晶層がIIg1-1、Cd. Te結晶に変換した場合のx値は、液相エピタキシャル成長したIIg1-1、Cd. Te結晶のx値に比較して高く、IIg1-1 Cd. Teの液相エピタキシャル成長途中にIIgとCdの相互拡散により、図7の矢印Cに示すように、サファイア基板とエピタキシャル成長したIIg1-1、Cd. Te結晶の境界近傍に、x値が変動している相互拡散層を生じている。

【0010】赤外線検知素子が検知する波長はHg1-1 Cd 10 r Te結晶のx 値に対して変化するので、該検知素子を形成するためには、x 値が均一なHg1-1 Cd1 Te結晶のエピタキシャル層の厚さが所定厚さ必要となる。

【0011】上記した相互拡散層は、エピタキシャル成長方向に沿って、組成勾配(x/結晶成長寸法)が急峻な層であり、作成する赤外線検知素子に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0012】そこで、本出額人は以前に特開平2-263433 号に於いて、基板とエピタキシャル成長用メルトとを接触させて、基板上に化合物半導体結晶を液相エピタキシ ルル成長する以前に、液相化温度(480℃)に加熱したエピタキシャル成長用メルトの雰囲気内に長時間基板を曝し、前記したサファイア基板上のCdTe結晶層を、等温気相成長方法により胎1-1、Cd. Te結晶に変換する方法を提案している。

【0013】然し、この従来の方法では、長時間基板をエピタキシャル成長用メルトの雰囲気に曝す間に、サファイア基板上に形成した1μm程度のCdTe結晶層の薄層にピットと称する凹部が形成され、そのため、その上に Hg1-r Cdr Te結晶を液相エピタキシャル成長すると、形 30 成されるHg1-r Cdr Te結晶もピットが多数発生する不都合がある。また甚だしい場合には、CdTe結晶層が侵されてサファイア基板表面が部分的に露出し、その部分には Hg1-r Cdr Te結晶が形成されない不都合が生じる。

【0014】本発明は上記した事項に鑑みてなされたもので、前記した相互拡散層が形成されないようにした異種基板上のBg1-1 Cd. Te結晶成長方法の提供を目的とする。

#### [0015]

【課題を解決するための手段】本発明の方法は基板上に 40 【00元形成すべき化合物半導体結晶の構成原子を含む結晶層を 2の方式 3ので、 ンプル内に封入し、該基板をエピタキシャル成長用メルトに接触させ、該メルトの温度を降下させながら該基板 共に別位上に化合物半導体結晶を成長する方法に於いて、前記基 を上に化合物半導体結晶を被相エピタキシャル成長後、 は基板よりエピタキシャル成長用メルトを分離した後、 加記エピタキシャル成長用メルトの温度を、前記基板よりエピタキシャル成長用メルトを分離した時の温度に保 キシャル 持した状態で、前記基板を所定時間熱処理することを特 50 くなる。

徴とする。

【0016】また前記基板上にエピタキシャル成長用メルトを接触後、該メルトの下降温度勾配を低減させ、所定時間該メルトに基板を接触した後、該基板よりエピタキシャル成長用メルトを分離することを特徴とする。

【0017】また化合物半導体結晶を成長した基板を複数枚、エピタキシャル成長用メルトと共に別個のアンプル内に封入し、該エピタキシャル成長用メルトの液相化温度近傍で該基板を、所定時間熱処理することを特徴とする。

【0018】また化合物半導体結晶を成長した基板を複数枚、水銀と共に別個のアンプル内に封入し、所定時間、所定温度で熱処理した後、更に熱処理温度を変化させて所定時間保つことで、前記化合物半導体結晶の水銀の空孔を埋めて該結晶のキャリア濃度を制御することを特徴とする。

#### [0019]

【作用】本発明に於いて請求項1の方法は、CdTe結晶層を形成したサファイア基板上にHgi-, Cd, Teの化合物半) 導体結晶を液相エピタキシャル成長方法で成長した後、該基板上よりエピタキシャル成長用メルトを分離するワイプオフの操作を行った後、このメルトの温度で基板を10時間以上アンプル内で該メルトの雰囲気内で曝す。

【0020】このようにすると、前記したCdTe結晶層、エピタキシャル成長したBg1-1 Cd. Te結晶の間で相互拡散が充分行われ、前記したサフイア基板とHg1-1 Cd. Te のエピタキシャル結晶との境界面で形成されている相互拡散層が無くなる。

【0021】また請求項2の方法は、基板とエピタキシャル成長用メルトを接触させた後、エピタキシャル成長用メルトの温度を降下させながら、基板上にHg1-1 Cd. Te結晶をエピタキシャル成長する際に、前記エピタキシャル成長用メルトの温度の下降勾配を小さくして、長時間掛けてHg1-1 Cd. Te結晶をエピタキシャル成長する。

【0022】このようにすると、前記したCdTe結晶層とエピタキシャル成長したBg.-. Cd. Te結晶との間で、相互拡散が充分行われ、前記したサファイア基板とエピタキシャル成長したBg.-. Cd. Te結晶の境界面で形成されている相互拡散層が無くなるようになる。

【0023】また請求項3の方法は、請求項1、或いは2の方法では、基板を多数枚処理することが不可能であるので、昭1-1 Cd. Te結晶をエピタキシャル成長 したサファイア基板を、複数枚エピタキシャル成長用メルトと共に別個のアンブル内に封入する。そしてこのエピタキシャル成長用メルトの温度を、該メルトの液相化温度に保って長時間熱処理することで、前記した Cd Te結晶との間で、相互拡散が充分行われ、前記したサファイア基板とエピタキシャル結晶の境界面で形成されている相互拡散層が無くなる

【0024】また請求項4の方法は、Bg.-. Cd. Te結晶をエピタキシャル成長したサファイア基板を、複数枚水銀と共に、別個のアンブル内に封入し、この水銀の温度を450~500℃の温度に保って10時間以上の長時間加熱処理することで、前記したCdTe結晶層とエピタキシャル成長したBg.-. Cd. Te結晶との間で相互拡散が充分行われ、前記したサファイア基板とエピタキシャル結晶の境界面で形成されている相互拡散層が無くなる。

【0025】更に熱処理温度を変化させて24時間、長時間を掛けて加熱処理することで、エピタキシャル成長し 10 た田gi-r Cdi Te結晶の水銀の空孔が埋められ、キャリア 濃度が所定の値に制御でき、素子形成に最適なキャリア 濃度が得られる。

#### [0026]

【実施例】以下、図面を用いて本発明の実施例に付き詳細に説明する。図1(a)、および図1(a)のA-A 編断面図の図1(b)に示すように、上記したCdTe結晶層を1μ回の厚さに形成したサファイア基板1を支持板2に保持した状態でエピタキシャル成長用の治具3に設置する。そして該基板1の裏面側の空間部に水銀、カドミウム、テ20ルルを所定量混合して溶融後、固化したエピタキシャル成長用メルト(合金)4を設置した状態で、前記基板1をアンプル5の内部に封入する。

【0027】次いで該アンプルを加熱炉(図示せず)内に挿入し、図2(a)に示すように、上記したエピタキシャル成長用メルト4を液相化温度T<sub>L</sub>(480℃)より20~30℃高い温度Tで加熱して1時間保持して溶融する。このエピタキシャル成長用メルト4の温度を所定の温度勾配で下降させ、該メルト4の温度が液相化温度T<sub>L</sub>の近傍に成った時、アンプル5を180度矢印A方向に回転し30て、図1(c)に示すようにサファイア基板1にエピタキシャル成長用メルト4を接触させる。

【0028】更に該メルトの温度を0.1℃/minの温度勾配で降下させながら60分間保つ。次いで図1(c)のアンプル5を矢印B方向に再び180度回転させて該基板1上に付着しているエピタキシャル成長用メルト4を分離するワイプオフの操作に依り、該基板1上に約30μmの厚さの田31-1 Cd. Te結晶をエピタキシャル成長している。

【0029】ここ迄の工程は従来の方法と同様である。 次いで図2(a)に示すように、このエピタキシャル成長用 メルト4を分離した時の該メルトの温度をそのまま保っ た状態で更に10時間以上熱処理する。

【0030】この10時間以上熱処理することで、図5に示すようにサファイア基板の表面よりx値が一定な、つまり相互拡散層が形成されない髙品質のEg.-. Cd. Te結晶が形成された。

【0031】本発明の第2実施例について述べる。CdTe 結晶層を形成したサファイア基板をエピタキシャル成長 用メルトに接触する迄の工程は、第1実施例と同様である。第2実施例が従来の方法と異なる点は、図1(c)に示 50

したように、CdTe結晶層を形成したサファイア基板1をエピタキシャル成長用メルト4に接触させて、Hg1-r Cdr Teのエピタキシャル成長を開始した後、図2(b)に示すように、エピタキシャル成長用メルトの温度の下降勾配を0.01℃/minとし、従来の10倍の長時間を要してHg Cd. Te結晶をエピタキシャルが長した後 図1(a)お

を0.01℃/ min とし、従来の10倍の長時間を要してHg 1-. Cd. Te結晶をエピタキシャル成長した後、図1(a)お よび図1(b)に示すようにエピタキシャル成長用メルトを 分離することにある。

【0032】このように長時間を掛けてHg1-r. Cd. Te結晶をエピタキシャル成長することで、CdTe結晶層と液相エピタキシャル成長で形成されたHg1-r. Cd. Te結晶の間で充分な相互拡散が行われ、サファイア基板の表面よりx 値の変動しない、つまり相互拡散層の発生しない高品質なエピタキシャル結晶が形成される。

【0033】本発明の第3実施例に付いて述べる。図6の従来の方法で形成したBg1-r Cdr Te結晶を有するサファイア基板を、図3(a)に示すような別個のアンプル11内に複数枚、処理治具12に立てた状態で前記したBg1-r Cdr Teのエピタキシャル成長用メルト4と共に封入する。そして、このアンプル1を加熱炉(図示せず)内に挿入し、前記エピタキシャル成長用メルトを480℃の液相化温度T1に加熱し、この状態で10時間熱処理を行う。

【0034】すると多数枚のサファイア基板上のHg1-1 Cd. Te結晶が、長時間Hg1-1 Cd. Teのエピタキシャル成 長用メルトの蒸気の雰囲気内に曝されることになり、サファイア基板上に形成されているCdTe結晶層とHg1-1 Cd. Te結晶の間で相互拡散が行われ、サファイア基板の表面よりx値の変動の無い高品質のHg1-1 Cd. Te結晶が得られる。

○【0035】本発明の第4実施例に付いて述べる。図6の従来の方法で形成したHg1-x Cdx Te結晶を有するサファイア基板を、図4(a)に示すような別個のアンプル11内に複数枚、処理治具12に立てた状態で水銀13と共に封入する。そして、このアンプル11を加熱炉(図示せず)内に挿入し、図4(b)に示すように、前記水銀13の温度を450~500℃の温度(Tx)に加熱し、この状態で10時間以上熱処理を行う。

【0036】すると多数枚のサファイア基板上のHgi-r Cd. Te結晶が、長時間水銀13の蒸気の雰囲気内に曝されることになり、サファイア基板上に形成されているCdTe 結晶層とHgi-r Cd. Te結晶の間で相互拡散が行われ、サファイア基板の表面よりx値の変動の無い高品質のHg i-r Cd. Te結晶が得られる。

【0037】次いで、更に水銀13の温度を400  $^{\circ}$   $^{\circ}$  での熱処理温度 $^{\circ}$  に保ち、この温度で24時間程度保つと、前記した $^{\circ}$  した $^{\circ}$  に保ち、この温度で24時間程度保つと、前記した $^{\circ}$  なる空格子点を水銀原子で埋めることになり、 $^{\circ}$  P型で10  $^{\circ}$   $^{\circ}$  / $^{\circ}$  のキャリア濃度の所定のキャリア濃度の $^{\circ}$  に結晶となる。

50 【0038】更に、例えばN型で10º 1/cm³のキャリア濃

度のIB1-. Cd. Te結晶を得る場合には、熱処理温度T™を250 ℃に保ち、この温度で24時間熱処理すると良い。そしてこの熱処理時間、および水銀の加熱温度を制御することで素子形成に適当なN型、或いはP型の導電型で、かつ最適なキャリア濃度が得られ、相互拡散層の無いHg1-. Cd. Te結晶とともに、キャリア濃度が制御されたHg1-. Cd. Te結晶が連続した熱処理工程で得られることになる。

#### [0039]

【発明の効果】以上述べたように本発明の方法によれ 10 ば、サファイアのような異種基板上にCdTe結晶層を介して田g1-, Cd. Te結晶をエピタキシャル成長する際、CdTe 結晶層と旧g1-, Cd. Te結晶との間で相互拡散層が形成されない状態で旧g1-, Cd. Te結晶が形成され、この結晶で赤外線検知素子を形成すると高信頼度の素子が得られる効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1および第2実施例の説明図である。

【図2】 本発明の第1および第2実施例の温度プログ 20

ラム図である。

【図3】 本発明の第3実施例の説明図および温度プログラム図である。

【図4】 本発明の第4実施例の説明図および温度プログラム図である。

【図5】 本発明の方法で形成したHg1-1 Cd1 Te結晶の 組成分布図である。

【図6】 従来の方法の説明図と成長温度プログラム図である。

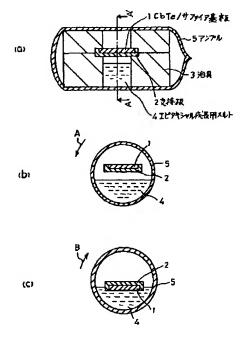
「図7】 従来の方法で形成したBu-1 Cd. Te結晶の組成分布図である。

#### 【符号の説明】

- 1 CdTe/サファイア基板
- 2 支持板
- 3 治具
- 4 エピタキシャル成長用メルト
- 5,11 アンプル
- 12 処理治具
- 13 水銀

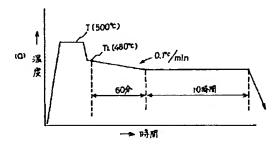
[図1]

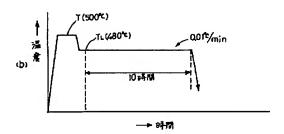
李光明a第132公单2支护例a説明图



[図2]

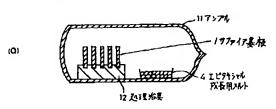
本発明の第「ふよび・第2実施例の温度プログラム団





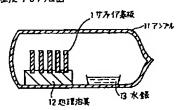
【図3】

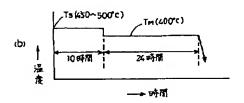
本発明。来3支徒例。説明因おりい 温度プログラム団



【図4】

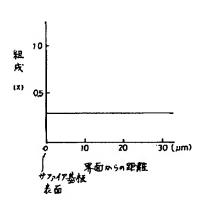
本発明の第4実施例の説明図あるW 温度でログラム図





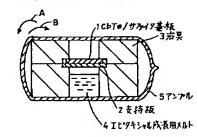
【図5】

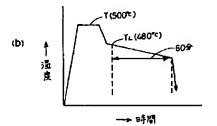
# 本発明の訂注で形式した Hgi-x CdxTe新品の 組成分布図

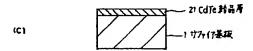


【図6】

# 征来n方法n証明图2成长温度70774图



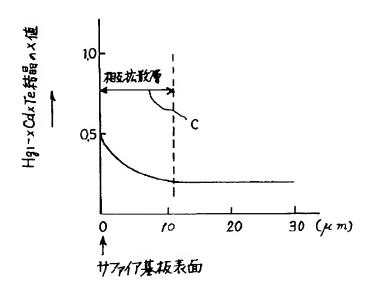




(Q)

[図7]

# 従来の方法で形成した Hgi-x Cdx Te結晶の 組成分布図



フロントページの続き

(72)発明者 河内 哲也

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内